

УДК 66.081.63

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДАМИ ПЕРВАПОРАЦИИ И НАНОФИЛЬТРАЦИИ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. А. Юшкин¹, Г. С. Голубев¹, И. А. Подтынников¹,
И. Л. Борисов¹, В. В. Волков¹, А. В. Волков¹, *

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: avolkov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 12.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

В обзоре приводится обобщение накопленных научных результатов по разделению смесей органических растворителей методами первапорации и обратного осмоса. Показано, что процесс первапорации позволяет добиться в целом более высокой селективности по сравнению с процессом обратного осмоса, однако ряд разработок, таких как мембраны из поликетона или из РІМ-1, позволяют эффективно разделять компоненты с близкой молекулярной массой. Такие мембраны позволяют реализовать главное преимущество обратного осмоса – меньшие энергозатраты в связи с отсутствием фазовых переходов. Отмечено, что наибольшей эффективности обратноосмотические мембраны позволяют добиться при разделении смесей органических жидкостей, существенно различающихся по своей полярности, что особенно актуально при регенерации полярных экстрагентов в нефтехимической промышленности.

Ключевые слова: первапорация, нанофилтрация, обратный осмос, мембранные процессы разделения

DOI: 10.31857/S0028242120060209

Разделение органических смесей для производства растворителей является актуальной задачей для химической промышленности. Так, объем производства ароматических углеводородов (УВ) и прежде всего бензола, толуола и ксилолов (фракция БТК) составляет почти четверть мировой нефтехимической продукции. Основные методы получения БТК – каталитический риформинг нефти (68%), пиролиз нефтяных фракций (29%) и коксование каменного угля (3%) [1, 2]. Состав жидких продуктов каталитического риформинга и пиролиза зависит от исходного сырья и условий проведения процесса. Смеси состоят из неполярных УВ аренов, алканов, циклоалканов и примесей алкенов. Компоненты БТК имеют близкие температуры кипения с некоторыми циклоалканами и алканами, образуя с ними азеотропные смеси, поэтому в каталитическом риформинге разделение методом дистилляции неэффективно, и для разделения продуктов применяются экстракционные методы. В качестве экстрагентов используются промышленные полярные растворители, такие как гликоли, сульфолан, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон. В дальнейшем экстрагент отделяется от продукта путем дистилляции. Для эффективной регенерации полярного

растворителя из экстракта путем дистилляции необходима существенная разница температур кипения экстрагента и продукта. При этом, дистилляция является весьма энергозатратным процессом, на который приходится до 15% мирового потребления энергии [3]. Экстракционные методы в данном случае также зачастую включают стадию дистилляции на этапе регенерации растворителя.

Альтернативой экстракционного разделения и дистилляции могут служить мембранные методы, такие как первапорация или фильтрационные методы. Под последними в данном случае подразумеваются процессы нанофилтрации и обратного осмоса. Ранее применение данных процессов, в особенности обратноосмотических процессов, сдерживалось отсутствием подходящих мембран, способных разделять органические компоненты с молекулярной массой менее 150 г/моль. Однако в последние годы был достигнут значительный прогресс в области создания мембран для разделения органических компонентов близкой массы. В первую очередь это относится к мембранам для разделения смесей полярных и неполярных растворителей.

Цель обзора – обобщение накопленных результатов по разделению смесей органических растворителей методами первапорации и обратного осмоса.

ПЕРВАПОРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Первапорация является перспективным процессом мембранного разделения смесей растворителей благодаря низким энергозатратам [4]. Однако, селективность разделения существующих мембран остается достаточно низкой, поэтому разработка мембран с высокими первапорационными характеристиками в процессе разделения органических сред является важной задачей. Выбор наиболее подходящего мембранного материала для применения в первапорации – важный фактор, зависящий от химической природы компонентов, которые необходимо разделить. Лишь немногие мембранные материалы обладают специфическим сродством к одному из органических соединений и высокой стабильностью к растворителям.

При этом мембрана должна обладать хорошей механической прочностью и в то же время иметь максимально тонкий селективный слой, чтобы продемонстрировать высокие коэффициенты массопереноса. По этой причине в первапорации применяют асимметричные и композиционные мембраны, состоящие из непористого тонкого селективного слоя и пористой подложки, обеспечивающей достаточную механическую прочность мембраны [5]. Чаще всего в качестве мембранных материалов для разделения органических смесей применяют полимеры, ввиду того, что они предпочтительны из-за хороших пленкообразующих свойств, большого разнообразия и низкой стоимости [6].

В органоселективной первапорации могут использоваться как гидрофильные, так и гидрофобные полимеры в зависимости от типа разделения (полярный/неполярный, полярный/полярный).

Гидрофильные полимеры, такие как поливиниловый спирт [7, 8], поливинилхлорид (ПВХ) [9], полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) [10], полиимид [11], ацетат целлюлозы [12] и хитозан [13, 14] обеспечивают селективную диффузию молекул воды и полярных растворителей через мембрану. По этой причине они являются предпочтительными для выделения полярных компонентов при разделении полярных/неполярных растворителей. Например, в работе [15] применяли гибридные мембраны из поливинилпирролидона и полилактида для разделения смесей этанол–циклогексан. Данную смесь обычно трудно разделить традиционным методом, таким как дистилляция, из-за образования азеотропа (30.5/69.5 мас. % этанол/циклогексан). Полученные мембраны продемон-

стрировали более высокую селективность по отношению к этанолу, чем к циклогексану, что позволило достичь фактора разделения этанол/циклогексан, равного 120. При первапорационном разделении смеси метанол/метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) с использованием мембран из поливинилового спирта (ПВС) было установлено, что эти мембраны более селективны по отношению к метанолу, чем к МТБЭ [16]. Так, для ПВС-мембраны фактор разделения метанол/МТБЭ (30/70 мас.%) составил 25, а общий поток пермеата более 1 кг/м² ч. Кроме того, ПВС-мембраны с добавлением хитозана применяли для задач разделения смеси бензол/циклогексан (50/50 мас. %) [17]. По сравнению с исходными мембранами из ПВС и хитозана, гибридные мембраны демонстрировали гораздо более высокие транспортные свойства. Общий поток пермеата гибридной мембраны с содержанием 50 мас. % хитозана составил 0.05 кг/м² ч, а фактор разделения – 49.9.

В работе [10] мембраны для первапорационного разделения смеси метанол/МТБЭ готовили из модифицированного кардо(лактоновыми) группами полиэфирэфиркетона с использованием хлороформа в качестве растворителя. Полученные мембраны демонстрировали высокий фактор разделения метанол/МТБЭ, более 250, при содержании метанола в системе 1 мас. %, однако, при увеличении концентрации метанола до 20–50 мас. % фактор разделения снижался до значений 4–6. При этом общий поток пермеата непрерывно увеличивался с 0.015 кг/м² ч до 0.11 кг/м² ч при 87.2 мас. % метанола в питающем потоке.

Для первапорационного разделения смеси этанол/этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ) в работе [18] были изготовлены мембраны путем прививки поли(метилдиэтиленгликольметакрилата) на ацетат целлюлозы. Было показано, что характеристики первапорационного разделения существенно зависят от количества привитого сополимера в мембране и типа его прививки (короткая или длинная). Так, материалы на основе сополимеров с короткими прививками являются более селективными и менее проницаемыми, чем на основе сополимеров с длинными прививками. Данное различие в проницаемости объясняется тем, что сополимеры с короткими прививками обеспечивают более жесткую структуру в матрице ацетата целлюлозы, что затрудняет транспорт объемных молекул ЭТБЭ через мембрану, не препятствуя при этом диффузии этанола. В результате, фактор разделения для материалов с короткими прививками оказывается в два раза выше, чем для материалов с длинной привитой цепью.

Для разделения ароматических/алифатических УВ благодаря своей стабильности хорошо себя зарекомендовали мембраны из полиимида. При разделении смеси толуол/изооктан (50/50 мас. %)

мембраны, изготовленные из смесей коммерческих полимеров полибензимидазола и полиимиды Matrimid® продемонстрировали фактор разделения 200 и поток пермеата $1.35 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ [19]. Влияние полибензимидазола на эффективность разделения объясняется его более высокой полярностью, а также плотной и жесткой структурой, препятствующей набуханию мембраны. Так, при первапорационном разделении смеси метанол/МТБЭ (14.3/85.7 мас. %) с использованием коммерческого полиимиды (Matrimid® 5218) удалось достичь потока пермеата $0.06 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ и фактора разделения 17.7 [20].

Для селективного выделения неполярных органических соединений из их смесей с органическими полярными соединениями используют гидрофобные полимеры, такие как полидиметилсилоксан (ПДМС) или полиэфирблокамид (ПЭБА). Например, в работе [21] использовали ПДМС и гидрофобные мембраны из полиэтилена низкой плотности для селективного удаления ароматических соединений (толуола и бензола) из метанола. Смеси толуол–метанол и бензол–метанол образуют азеотроп при содержании ароматического соединения с 32 и 61 мас. % соответственно. Во всем исследуемом диапазоне концентраций ароматических соединений селективность по отношению к толуолу и бензолу для ПДМС мембраны была выше по сравнению с мембраной из полиэтилена низкой плотности. Мембраны из ПДМС демонстрировали также более высокие значения потока пермеата.

Для разделения смеси бензол/циклогексан в работе [22] были получены композитные мембраны из ПДМС и полиэфиримида. Обнаружено, что увеличение температуры разделяемой смеси приводит к более высоким потокам пермеата и, в тоже время, к более низкой селективности по отношению к бензолу. При добавлении 20 мас. % сшивающего агента были получены высокие и стабильные значения потока пермеата ($0.27 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$) и фактора разделения (12.5) на протяжении 180 ч проведения эксперимента.

В работе [23] мембраны с селективным слоем из ПЭБА, нанесенного на пористую керамическую трубчатую подложку, исследовали при первапорационном разделении смеси толуол/*n*-гептан. Использование керамической трубчатой подложки позволило подавить чрезмерное набухание полимера в растворителе и тем самым повысить стабильность мембраны. Композиционная мембрана ПЭБА/керамика продемонстрировала стабильные первапорационные характеристики разделения при широком исследованном диапазоне температуры питающего потока ($40^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$) и длительном времени работы. Для разделения аналогичной смеси толуол/*n*-гептан в работе [24] была исследована коммерческая мембрана PolyAn, мо-

дифицированная по средствам молекулярно-поверхностной инженерии. Было обнаружено, что при содержании 40 мас. % толуола в разделяемом растворе PolyAn-мембрана демонстрирует высокий поток пермеата, $4.5 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ при факторе разделения толуол/*n*-гептан 2.8.

Для повышения первапорационных характеристик и стабильности материала мембран в полимерную матрицу вводят различные добавки (как органические, так и неорганические), получая, таким образом, мембраны со смешанной матрицей. В качестве добавок могут быть использованы цеолиты, углеродные молекулярные сита, диоксид кремния, оксид графена и др. [25, 26]. В работе [27] для первапорационного разделения смеси бензол–циклогексан были получены мембраны из хитозана с добавлением функционализированных Ag^+ /многослойных углеродных нанотрубок, и использованием в качестве подложки пористых ультрафильтрационных мембран из полисульфона. Полученные гибридные мембраны были более селективными по отношению к бензолу по сравнению исходной мембраной из хитозана. В другой работе [14] в полимерную матрицу хитозана были внедрены частицы силикалитного цеолита (с концентрацией 5 и 10 мас. %). Мембраны были испытаны при первапорационном разделении растворов толуол–метанол и толуол–этанол. Гибридные мембраны были селективными к толуолу и в обоих случаях показали лучшие первапорационные характеристики по сравнению с исходной мембраной из хитозана, достигнув значений фактора разделения 264 и 301 для смесей толуол–метанол и толуол–этанол, соответственно. Присутствие частиц силикалита также позволило увеличить общий поток пермеата по сравнению с немодифицированной мембраной.

В работе [28] была получена гибридная мембрана путем включения графита в смесь полимеров из ПВС спирта и хитозана. В полученных гибридных мембранах достигалось равномерное распределение частиц графита, значительное снижение степени кристалличности полимера, улучшение механических свойств и значительное увеличение свободного объема. Были изучены первапорационные свойства гибридных мембран в условиях задачи разделения смеси бензол/циклогексан при изменении содержания графита и массового отношения ПВС к хитозану в мембранах. В частности, мембрана ПВС (60%)/хитозан (40%) с добавлением 6 мас. % угольного графита продемонстрировала максимальный фактор разделения 59.8 и поток пермеата $0.12 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$, что в 10 и 6 раз превышает данные характеристики для мембраны из ПВС без добавок наполнителя. Из этого можно заключить, что такой подход для повышения селективности и проницаемости мембраны является весьма перспективным. Также в

литературе присутствует большое количество работ по модификации мембран из ПВХ путем введения таких наполнителей как кристаллический графит [29], углеродные нанотрубки [30], оксид графена [31] для процесса разделения смесей бензол/циклогексан и толуол/*n*-гептан. Так, использование кристаллического графита в качестве наполнителя и ПВХ в качестве матрицы позволяет получить фактор разделения бензол/циклогексан 100 при потоке пермеата 0.09 кг/м² ч, что превышает данные характеристики для сшитой мембраны из ПВХ без наполнителя в 6 и 4 раза, соответственно.

В работе [32] исследовали первапорационное разделение смеси метанол/МТБЭ с использованием модифицированной оксидом графена мембраны из полиимида. Кроме того, в работе было изучено влияние на разделительные характеристики получаемых мембран содержания оксида графена в мембране и температуры разделяемой смеси. Максимальный поток пермеата (около 0.09 кг/м² ч) был достигнут при содержании оксида графена 4 мас. % при 45°C, тогда как максимальный фактор разделения метанол/МТБЭ (32) был получен при концентрации 1 мас. % оксида графена при 25°C. Из этого можно заключить, что добавки оксида графена в разных количествах способны повысить как проницаемость, так и селективность мембраны, и оптимальное количество наполнителя следует выбирать в соответствии с поставленной задачей.

В другой работе [11] мембраны из полиимида, модифицированные оксидом графена и наночастицами Ag, исследовали при разделении смеси бензол/циклогексан. Для данных мембран лучшие первапорационные характеристики были достигнуты при содержании наночастиц серебра в оксиде графена – 15 мас. %. Общее содержание оксида графена в мембране составляло 1 мас. %. Так, поток пермеата равнялся 1.6 кг/м² ч, а фактор разделения бензол/циклогексан – 35. Подобное улучшение разделительных характеристик мембраны вызвано образованием π -связей между бензолом и наночастицами серебра и оксида графена, что приводит к увеличению сродства материала мембраны к данному компоненту.

Краткое описание и сравнение эффективности различных мембран в процессе разделения органических сред приведено в табл. 1.

Возможность разделения азеотропов, близкокляющих смесей и изомеров является одним из основных преимуществ, делающих первапорацию более привлекательным и эффективным методом по сравнению с другими традиционными методами, такими как дистилляция. Для того, чтобы первапорация могла конкурировать с традиционными методами разделения, было проведено много исследований в направлении создания мем-

бранных материалов с повышенной эффективностью разделения органических сред. И все же, пока применение первапорации в области разделения смесей органика/органика весьма ограничено. Дальнейшая разработка новых высокоэффективных мембранных материалов может способствовать развитию первапорационного разделения органических сред в химической и нефтехимической промышленности. Одним из перспективных путей внедрения первапорации на промышленный уровень в данной области может быть использование гибридного процесса первапорация/дистилляция, что позволит достигнуть необходимой селективности разделения, при этом уменьшить энергозатраты на проведения процесса разделения.

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Согласно данным [40–42], более 80% затрат энергии в промышленных процессах разделения связано с фазовым переходом жидкость–пар, происходящим при разделении жидкостей дистилляцией, первапорацией и другими методами. В отличие от них, процессы фильтрационного разделения не связаны с фазовым переходом, и, следовательно, требуют значительно меньших энергозатрат. Среди фильтрационных процессов отдельно выделяется сфера применения для разделения органических сред. Данный тип процессов в научной литературе представлен преимущественно нанофильтрацией органических сред (НФОС) [43, 44], что обусловлено спецификой и областями применения таких сред.

К нанофильтрационным процессам относятся процессы разделения, в которых от низкомолекулярного растворителя или смеси растворителей отделяют компоненты с молекулярной массой 300–1000 г/моль [45]. Однако, если говорить о смеси растворителей и, в частности, о разделении смесей полярных и неполярных растворителей, то на шкале фильтрационных процессов их разделение относится к области обратного осмоса, так как в этом случае необходимо задерживать компоненты с молекулярной массой менее 150 г/моль. В отличие от хорошо исследованных водных процессов, активные исследования в области создания мембран для обратного осмоса органических сред начали проводиться лишь последние несколько лет [46–48], хотя первые попытки предпринимались и ранее [49–52].

Так, в работе [51] был исследован процесс разделения смеси толуол–гептан на асимметричных мембранах из полиакрилонитрила, а также смеси метанола и изобутанола с использованием целлюлозных пленок, предварительно вымоченных в растворителе. Выбор мембран и разделяемых сред очевидно был продиктован устойчивостью в этих

Таблица 1. Сравнение первапорационных мембран в процессе разделения органических смесей

Мембрана	Растворители	Условия	Поток, J , кг/м ² ч	Фактор разделения, α	Лит- ра
Хитозан с 10 мас. % силикалитного цеолита	Толуол/метанол	10/90%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	0.02	264	[14]
Хитозан с 5 мас. % силикалитного цеолита	Толуол/этанол	10/90%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	0.02	217	[14]
Полилактид/поливинилпирролидон	Этанол/ циклогексан	30.5/69.5%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	0.16	120	[15]
Полибензимидазольный полиимид Matrimid®	Толуол/изооктан	50/50%, $T_{исх} =$ $=$ неизвестно	1.4	200	[19]
Полиэфирблокамид	Толуол/ <i>n</i> -гептан	50/50%, $T_f = 80^{\circ}\text{C}$	0.28	4.0	[23]
Полиэфирблокамид с 10 мас. % графита	Толуол/ <i>n</i> -гептан	50/50%, $T_{исх} = 40^{\circ}\text{C}$	0.03	10.4	[23]
PolyAn, модифицированный методом молекулярно-поверхностной инженерии	Толуол/ <i>n</i> -гептан	40/60%, $T_{исх} = 65^{\circ}\text{C}$	4.5	2.8	[24]
Поливиниловый спирт с 0.1 г/л оксида графена	Толуол/ <i>n</i> -гептан	50/50%, $T_f = 40^{\circ}\text{C}$	0.03	12.9	[31]
Поливинилхлорид с 40 мас. % MaxsorbSPD30	Толуол/ <i>n</i> -гептан	50/50%, $T_{исх} = 54^{\circ}\text{C}$	0.02	9.1	[33]
Поливинилхлорид	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	0.02	28.5	[9]
Полиимид с 1 мас. % Ag—оксида графена	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	1.6	35	[11]
Полдиметилсилоксан/ полиэфиримид	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 80^{\circ}\text{C}$	0.27	12.5	[22]
Хитозан с 1.5 мас. % Ag+/многослойных углеродных нанотрубок	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 20^{\circ}\text{C}$	0.36	7.9	[27]
Поливиниловый спирт (60%)/хитозан (40%) с 6 мас. % угольного графита	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_f = 50^{\circ}\text{C}$	0.12	59.8	[28]
Поливиниловый спирт с 6 мас. % кристаллического графита	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 50^{\circ}\text{C}$	0.09	100	[29]
Поливиниловый спирт с 2 мас. % углеродных нанотрубок	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_f = 50^{\circ}\text{C}$	0.07	53.4	[30]
Каучуковые сополимеры поли(стирол-со-бутадиена), поли(акрилонитрил-со-бутадиена) и поливинилхлорида	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_{исх} = 60^{\circ}\text{C}$	10	7.5	[34]
Полиэфирблокамид РЕВА 2533	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_f = 30^{\circ}\text{C}$	4.2	1.9	[35]
Полиэфирблокамид РЕВА 3533	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_f = 30^{\circ}\text{C}$	2.6	2.2	[35]
Полиэфирблокамид РЕВА 4033	Бензол/ циклогексан	50/50%, $T_f = 30^{\circ}\text{C}$	1.8	2.5	[35]
Полиэфирблокамид с 4 мас. % $\text{Co}(\text{HCOO})_2$	Бензол/ циклогексан	10/90%, $T_f = 40^{\circ}\text{C}$	0.76	4.6	[36]
Модифицированный полиэфирэфиркетон/хлороформ	Метанол/МТБЭ	14.3/85.7%, $T_{исх} = 30^{\circ}\text{C}$	0.03	14	[10]

Таблица 1. Окончание

Мембрана	Растворители	Условия	Поток, J , кг/м ² ч	Фактор разделения, α	Лит- ра
Поливиниловый спирт	Метанол/МТБЭ	30/70%, $T_{исх} = 60^\circ\text{C}$	1.3	25	[16]
Matrimid® 5218 (коммерческий полиимид)	Метанол/МТБЭ	14.3/85.7%, $T_{исх} = 35^\circ\text{C}$	0.06	17.7	[20]
Полиимид с 4 мас. % оксида графена	Метанол/МТБЭ	14.3/85.7%, $T_{исх} = 45^\circ\text{C}$	0.09	9.0	[32]
Хитозан/вода + уксусная кислота	Метанол/МТБЭ	20/80%, $T_{исх} = 25^\circ\text{C}$	0.1	9.3	[37]
Полилактид/этиллактат	Метанол/МТБЭ	14.3/85.7%, $T_f = 40^\circ\text{C}$	0.09	75	[38]
Полиамид-6 с 10 мас. % ZrO_2	Метанол/МТБЭ	50/50%, $T_f = 30^\circ\text{C}$	0.40	46	[39]
Ацетат целлюлозы с привитым поли(метилдиэтиленгликольметакрилатом)	Этанол/ЭТБЭ	20/80%, $T_{исх} = 50^\circ\text{C}$	0.06	91	[18]

средах доступных на то время мембран. Наблюдались значения селективности 2–2.8 для полиакрилонитрила (ПАН) и 14–22 для целлюлозы, однаконицаемость в случае целлюлозы составляла не более 0.0002 л/(м² ч атм). Проницаемость мембран из ПАН авторы не сообщили, сославшись на нестабильность проницаемости во времени в связи с компактизацией мембраны [51].

Основные разделительные задачи, на решение которых направлено развитие процессов обратноосмотического разделения органических сред, связаны с необходимостью разделения многокомпонентных систем в фармацевтической промышленности и регенерации экстрагентов в нефтехимической промышленности. В нефтехимической промышленности в качестве экстрагентов широко применяются апротонные растворители, такие как ДМСО, *n*-метилпирролидон (НМП), ДМФА или ДМАА [46, 53], благодаря их способности селективно экстрагировать и отделять ароматические соединения и непредельные углеводороды от предельных углеводородов [46, 54, 55].

В 1992 г. был выдан патент на мембраны, полученные методом межфазной поликонденсации для отделения апротонных растворителей, главным образом НМП, фенола и фурфурола от масла в условиях обратного осмоса [49]. Однако молекулярная масса масла, использованного в качестве растворенного вещества, в примере составляла 400 г/моль. Причем в данном случае речь шла о применении мембран для выделения лекарственных препаратов.

Следует отметить, что многочисленные попытки использовать широко применяемые в процессах НФОС мембраны из ПДМС для разделения бинарных смесей растворителей показали, что данный полимер не способен разделять компоненты

на таком уровне [46, 56–59]. Низкие значения селективности наблюдались и в работе [52], где использовали мембраны из бутирата ацетата целлюлозы и полиамида (поли(*n*-фенилен-изо(70)-коцере(30)-фталамид). В качестве разделяемых сред брали смеси этанол/гептан, этанол/гексанол, этанол/*n*-ксилол и гептан/*n*-ксилол. В первых трех случаях наблюдалось обогащение по этанолу, а в случае гептана и *n*-ксилола – по гептану, причем максимум обогащения наблюдался при содержании легко проникающего компонента в диапазоне 30–50%.

Попытки получения керамических мембран для отделения алканов (неполярные вещества) и спиртов (полярные компоненты) от этанола (полярный растворитель) также позволили добиться значений молекулярной массы отсека (MWCO) около 200 г/моль [60]. Размер пор получаемых мембран составлял от 0.8 до 2.5 нм. В то же время, мембрана с размером пор 0.8 нм задерживала гексан, гексадиол и гексанол из раствора в этаноле с концентрацией 1 М на уровне 60–80%.

Следует отметить, что к настоящему времени существует целый спектр мембран для разделения органических сред, имеющих MWCO близкое к 200 г/моль [40, 43, 61–63]. Значение MWCO, близкие к 200 г/моль были получены группой профессора Livingstone с использованием метода межфазной полимеризации для нанесения селективного слоя из полиамида [61]. Такие мембраны рассматриваются как предназначенные для нанофильтрации органических сред, так как отделяют в первую очередь крупные растворенные молекулы от более мелких молекул растворителя.

В работе [64] при исследовании разделения смесей этанола и гексана были протестированы целый ряд коммерчески доступных в то время

мембран для НФОС и обратного осмоса, и было установлено, что только мембраны со сплошным селективным слоем демонстрируют обогащение по одному из компонентов; но даже в этом случае для исследованных мембран селективность была менее 2. Схожий результат был получен в [65] при исследовании разделения систем 2-бутанон/этилацетат, 2-бутанон/ТГФ, ДМФА/ацетонитрил, гексан/четырёххлористый углерод, метанол/гликоль, ДМСО/гликоль с использованием большого спектра коммерческих мембран из полиимида (серии Starmem и Duramem). В большинстве случаев селективность была близка к 1, однако мембрана Duramem 150 (номинальный MWCO 150 г/моль) продемонстрировала селективность по смесям этанол/гексан и метанол/четырёххлористый углерод на уровне 4–6. А в случае системы метанол/четырёххлористый углерод селективность больше 2 наблюдалась и на мембранах Duramem 200 и Duramem 300. Авторы [65] отмечают, что разделение наблюдалось в том случае, когда разность параметров растворимости между мембраной и одним из компонентов смеси мала, а разница между разделяемыми компонентами значительна.

В работе [66] при использовании мембраны NTGS-2200 (Nitro Denko Corp.) с селективным слоем из ПДМС наблюдалось обогащение по гексану при разделении систем спирт–гексан и липид–гексан. Однако в случае липидов их молекулярная масса была 283 и 885 г/моль, что относится к области нанофильтрации, а в случае спиртов (этанол, бутанол и гексанол) задерживание не превышало 30%. Отмечается также сильная концентрационная зависимость, когда максимальное задерживание наблюдалось для систем, содержащих 70–85% гексана и по мере снижения содержания гексана задерживание падало до 0. При этом близкие к 0 значения задерживания наблюдались при фильтрации смесей гексана с высшими алканами. Также показано, что при фильтрации смесей керосина и дизельного топлива состав смесей не изменялся.

Значения MWCO менее 200 г/моль были получены в работе [47] при получении полуволоконных мембран из полиамидоимида с коммерческим названием Torglon. Используя для получения мембраны раствор полимера в смеси НМП, ТГФ и этанола и подавая во внутренний канал смесь из 80% НМП и 20% воды авторам удалось получить полуволоконные мембраны с молекулярным весом отсечения около 180 г/моль при разделении многокомпонентной смеси, состоящей из толуола (94–98%) с молекулярным весом 92 г/моль и ряда ароматических соединений с молекулярным весом 106–204 г/моль. При разделении бинарных смесей толуола и 1,3,5-триизопропилбензола содержание последнего доходило до 20%. Осмотическое давление в такой системе составляло около 50 атм, что потребовало применения трансмем-

бранных давлений, превышающих это значение. Полученные мембраны продемонстрировали стабильные характеристики и задерживание более 90% при трансмембранном давлении 95 атм [47]. Даже учитывая тот факт, что трансмембранное давление прикладывалось с внешней стороны мембраны, столь высокое давление является не тривиальным для полуволоконных мембран. В то же время, из-за низкой проницаемости используемого полимера и высокого осмотического давления проницаемость таких мембран составляла всего 0.01 л/(м² ч атм).

Чуть большая проницаемость по толуолу (0.03 л/(м² ч атм)) наблюдалась в работе [62], где были приготовлены гибридные мембраны с селективным слоем из полимера Matrimid. Использование добавки так называемых пористых органических частиц (Porous organic cages) позволило получить мембраны, которые практически полностью задерживали полистиролы с молекулярной массой от 200 г/моль и выше из метанола, этанола и толуола, что свидетельствует о возможности использования таких мембран и для разделения более мелких компонентов. Однако авторы не исследовали задерживающую способность мембран по компонентам менее 200 г/моль.

Значение MWCO около 140 г/моль было получено в работе [63] с использованием мембран из сшитого полибензимидазола с добавлением 2% оксида графена. Значение MWCO определялось с использованием разбавленного раствора дивинилбензола (130 г/моль) и димера метилстирола (236 г/моль) в ацетоне с концентрацией 0.1 г/л. В то же время, в работе [46] было показано, что концентрация способна оказывать существенное влияние на процесс разделения компонентов с молекулярной массой менее 150 г/моль. Для исследования процесса разделения смесей органических растворителей с молекулярной массой менее 150 г/моль были приготовлены композиционные мембраны из перфторированного полимера с коммерческим названием CMS-7. Благодаря доле свободного объема более 37% и размеру элементов свободного объема менее 0.65 нм [46, 67] удалось получить мембраны, которые почти полностью задерживали ДМФ, ДМСО и НМП из смесей с толуолом, гептаном и метанолом. Для систем гептан–толуол и НМП–ТГФ изменение состава смеси при прохождении через мембрану не наблюдалось для всего диапазона концентраций. Однако для смеси этанол–бутанол при концентрации одного из компонентов 10% наблюдалось полное задерживание компонента с меньшей концентрацией, в то время как при большем содержании обоих компонентов смесь проходила через мембрану без изменения состава. Также авторы [46] отмечают, что во всех случаях сильное влияние на поток через мембрану оказывало осмотическое дав-

ление, которое для рассмотренных систем достигало 28 атм. Как отмечалось, размер элементов свободного объема в полимере не превышает 0.65 нм, в то время как наименьший размер молекул исследованных органических растворителей варьируется от 0.42 до 0.54 нм [68]. На этом основании, авторы [46] предположили, что фильтруемые вещества проникают через мембрану в виде отдельных молекул, а селективность мембран возникает, когда один из компонентов начинает препятствовать сорбции других компонентов, снижая тем самым их поток через мембрану.

Схожие экспериментальные наблюдения были сделаны в работе [40], где исследовали разделение бинарных смесей органических растворителей на мембране из алифатического поликетона с селективным слоем из полиамида. При разделении смесей метанола и толуола наблюдалось увеличение фактора разделения с 3 для смеси, содержащей 70% метанола, до 13 при содержании толуола в исходной смеси около 4%. Отмечается, что при содержании толуола более 30% поток через мембрану не наблюдался. Однако в случае больших концентраций толуол проникал через мембрану вместе с метанолом, что свидетельствует о наличии взаимодействия между проникающими компонентами.

Также в [40] был исследован широкий спектр бинарных органических смесей с соотношением 90 : 10. Компонент с содержанием 90% рассматривался как растворитель, а второй компонент — как растворенное вещество. Было показано, что мембрана обладает высокой селективностью обратноосмотического разделения для более крупных молекул неполярных жидкостей (толуол, бензол, пентан, гексан, гептан), а также спиртов (пропанол, изопропанол, бутанол, пентанол) от небольших полярных растворителей (метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран). В качестве критерия авторы использовали полярную компоненту параметра растворимости Хансена. Отмечается, что с увеличением разницы между этими параметрами для двух жидкостей фактор разделения увеличивается по зависимости, близкой к экспоненциальной. При этом наименьшая селективность, близкая к 1, наблюдалась для растворов этанола в метаноле, а наибольшая, 38 — при выделении гексана из метанола.

Помимо полярности жидкости, в [40] было исследовано влияние молекулярной массы растворителя при выделении толуола и молекулярной массы растворенного вещества при выделении из метанола более крупных молекул. Показано, что в случае метанола как растворителя увеличение молекулярной массы растворенного вещества приводило к существенному росту фактора разделения. Аналогично, в случае растворов толуола, увеличение молекулярной массы рас-

творителя приводило к снижению фактора разделения. Так, для растворов толуола в метаноле фактор разделения составлял около 8.4, а при замене растворителя на тетрагидрофуран фактор разделения становился менее трех.

Проведенное в работе [40] сравнение характеристик их мембраны с коммерческими мембранами SWC5 (Nitto, Osaka, Japan, Обратноосмотическая мембрана), Duramem 150 (Наночелночрационная, MWCO = 150 г/моль) и Duramem 200 (нанофилчрационная, MWCO = 200 г/моль) (последние две производства Evonik, Essen, Germany) показало, что полученные мембраны превосходят их при задерживании толуола из метанола. Так, фактор разделения мембран Duramem не превышал 2, что согласуется с результатом, полученным в [65], где также наблюдались крайне низкие селективности при разделении широкого спектра бинарных органических жидкостей мембранами из полиимида включая Duramem 150 [40].

Лучшие результаты были получены в работе [48], где была предложена оригинальная методика модификации мембран, пригодная как для плоских, так и для волоконных конфигураций. В качестве исходных мембран авторы использовали мембраны с селективным слоем из PIM-1. Данный полимер обладает высокой долей свободного объема, причем элементы свободного объема формируют сквозную сеть соединенных каналов. Методом напыления в паровой фазе авторы внедрили в элементы свободного объема молекулы оксида алюминия, сформировав таким образом взаимопроникающую сетку из полимера PIM-1 и неорганического материала. Таким образом полимерная структура PIM-1 была усилена сеткой из неорганических молекул оксида алюминия [48]. Такая сетка препятствует набуханию полимера и предотвращает его растворение. Это позволяет снизить значение MWCO с 500–800 г/моль, наблюдаемых для исходного PIM-1 [69] до 200 г/моль [47]. Причем полученные значения MWCO были ниже чем значения молекулярного веса отсечения для сшитого PIM-1 которые, по имеющимся в литературе данным составляют 300–400 г/моль [70, 71]. При филчрации смесей спиртов (метанол, этанол и 2-пропанол), а также смесей ароматических соединений (толуол, 1,3,5-триизопропилбензол и 1,3-диизопропилбензол), где метанол и толуол соответственно составляли более 90% наблюдалось сильное обогащение по преобладающему компоненту, что делает полученные мембраны схожими, по своим разделительным характеристикам с мембранами, полученными в [46], однако их проницаемость составляла 2 л/(м² ч атм) по толуолу и 8 л/(м² ч атм) по метанолу, что существенно выше чем для мембран из [46] для которых проницаемость по всем исследованным системам не превышала 0.03 л/(м² ч атм). Сравнение с мембрана-

Таблица 2. Мембраны для разделения смесей растворителей

Мембрана	Растворители	$P^{(1)}$, л/(м ² ч атм)	$\alpha^{(2)}$	$R^{(3)}$, %	
ПАН	Толуол, гептан	Н.д. ⁽⁴⁾	2–2.8	Н.д.	[51]
Целлюлоза	Метанол, изобутанол	<0.0002	14–22	Н.д.	[51]
Бутират ацетата целлюлозы	Этанол, гептан, гексанол, <i>n</i> -ксилол	<0.6	Н.д.	Н.д.	[52]
Поли(<i>n</i> -фенилен-изо(70)-коцере(30)-фталамид	Этанол, гептан, гексанол, <i>n</i> -ксилол	~0.1	Н.д.	Н.д.	[52]
Кремний/цирконий	Этанол, гексан, циклогексан, декан, тетрадекан, гексанол, октанол, деканол, гександиол	<0.0001	Н.д.	60–80	[60]
GE AK osmonics	Этанол, гексан	<0.43	1.3–1.6	Н.д.	[64]
Dow 102326	Этанол, гексан	<0.16	1.3–1.6	Н.д.	[64]
Starmem 122	Этанол, гексан	<2.7	1.3–1.8	Н.д.	[64]
Duramem 150	Этанол, гексан, метанол, CCl ₄	0.04–0.073	4–6	Н.д.	[65]
NTGS-2200	Гексан, этанол, бутанол, гексанол, декан, тридекан, гексадекан, олеиновая кислота, триолеин	0.01–7.92	Н.д.	(–4)–50	[66]
Torlon	Толуол, <i>n</i> -ксилол, <i>o</i> -ксилол, мезитилен, 1,4-диизопропилбензол, 1,3,5-триизопропилбензол, нафталин, бифенил	~0.01	Н.д.	До 100	[38]
Перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксол, сополимеризованный с тетрафторэтиленом	ДМФА, ДМСО НМП, ТГФ, толуол, метанол, этанол, бутанол, этилацетат, гептан	<0.03	Н.д.	До 100	[46]
Поликетон	Метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, бутанол, пентанол, ацетонитрил, ацетон, ТГФ, толуол, бензол, пентан, гексан, гептан	0.17–0.41	1–38	Н.д.	[40]
Ацетат целлюлозы	Метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, бутанол, изобутанол, бензол, гептан, CCl ₄ , циклогексан, толуол	0.01–2.6	<5.74	Н.д.	[72]
AlO _x /PIM-1	Метанол, этанол, 2-пропанол, толуол, ТГФ, гептан, 1,3,5-триизопропилбензол, 1,3-диизопропилбензол	7.8–8.1	2.3 ⁽⁵⁾	Н.д.	[48]

⁽¹⁾Проницаемость; ⁽²⁾фактор разделения; ⁽³⁾задерживание; ⁽⁴⁾данные отсутствуют; ⁽⁵⁾данные для смеси 90% метанол/10% 2-пропанол, взяты из работы [40].

ми, полученными в [40] при разделении смесей 90% метанола и 10% изопропанола показало, что при сопоставимой селективности на уровне 2.3–2.4 мембраны из PIM-1 имеют существенно более высокую проницаемость (7.8 л/(м² ч атм) против 0.41 л/(м² ч атм)). Авторы [48] подчеркивают, что предложенный ими метод модификации может применяться к уже готовым мембранам, что делает его очень удобным для реализации в промышленном масштабе.

Таким образом, количество мембран, которые могут эффективно разделять растворители с молекулярной массой менее 150 г/моль ограничено (табл. 2). Следует отметить, что сравнение результатов, полученных разными авторами, может быть затруднено, так как существенно различаются как условия проведения эксперимента, так и состав фильтруемой смеси. Кроме того, так как в данном случае речь идет о разделении смесей, где не всегда можно выделить растворитель и растворенное вещество, то большинство авторов вместо традиционного для фильтрационных процессов задерживания оперируют селективностью. Другая же часть работ использует в качестве критерия разделительной способности мембраны задерживание, даже в тех случаях, когда речь идет о сопоставимых концентрациях компонентов. В работах [48 и 52] избежали этой проблемы ограничившись приведением значений концентрации компонентов до и после фильтрации.

В целом из приведенных результатов можно заключить, что для отделения компонентов сопоставимого размера в процессе фильтрации необходимы мембраны с тонким плотным селективным слоем, который не набухает в разделяемой смеси и при этом селективно сорбирует один из компонентов. При этом существенную роль играет состав фильтруемой смеси, что отмечается авторами в [40, 46, 47]. Кроме того, осмотические давления в таких системах могут достигать десятков атмосфер, что существенно снижает проницаемость и приводит к необходимости использования более высоких давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленные результаты показывают, что в настоящее время значительный прогресс достигнут в области создания мембран для разделения органических жидкостей с молекулярной массой менее 150 г/моль. При этом процесс первапорации позволяет добиться более высокой селективности по сравнению с процессом обратного осмоса, однако в последнее время были созданы мембраны для процесса обратного осмоса, например, мембраны из поликетона или из PIM-1, чьи разделительные характеристики позволяют эффективно разделять компоненты с близкой молекулярной массой. Такие мембраны позволяют реализовать главное преимущество об-

ратного осмоса – меньшие энергозатраты в связи с отсутствием фазовых переходов.

Согласно приведенным данным, наибольшей эффективности обратноосмотические мембраны позволяют добиться при разделении смесей органических жидкостей, сильно различающихся по своей полярности, что особенно актуально при регенерации полярных экстрагентов в нефтехимической промышленности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта по теме “Разработка мембранного способа выделения ароматических углеводородов из смесей с полярными растворителями” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61618X0100).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юшкин Алексей Александрович, к.х.н., ORCID: 0000-0002-0118-1515

Голубев Георгий Сергеевич, к.х.н., ORCID: 0000-0001-7107-2691

Подтынников Иван Александрович, ORCID: 0000-0002-6645-2531

Борисов Илья Леонидович, к.х.н., ORCID: 0000-0002-0406-6280

Волков Владимир Васильевич, д.х.н., проф., ORCID: 0000-0003-1106-2947

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., ORCID: 0000-0003-4524-4597

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 40 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 39].
2. Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 97. [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 2. P. 79].
3. Sholl D.S., Lively R.P. // Nature. 2016. V. 532. № 7600. P. 435.
4. Galiano F., Falbo F., Figoli A. In: Nanostructured Polym. Membr. Ed. Nazarenko V.O. Scrivener Publishing LLC, 2016. P. 281.
5. Vandezande P. // Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation. Woodhead Publishing, 2015. P. 107.
6. Пулялина А.Ю. // Знание. 2016. № 10. С. 94.
7. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Savon N.A., Missyul A.B., Mazur A.S., Kuzminova A.I., Zolotarev A.A., Mikhailovskii V., Lahderanta E., Markelov D.A., Semenov K.N., Ermakov S.S. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 204. P. 1.

8. *Singha N.R., Kuila S.B., Das P., Ray S.K.* // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2009. V. 48. № 11–12. P. 1560.
9. *Aouak T., Alghamdi A.A., Alrashdi A.A., Ouladsmame M., Alam M.M., AlOthman Z., Naushad M.* // Sep. Sci. Technol. 2016. V. 51. № 14. P. 2440.
10. *Zereshk S., Figoli A., Madaeni S.S., Simone S., Esmailinezhad M., Drioli E.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 371. № 1–2. P. 1.
11. *Dai S.Q., Jiang Y.Y., Wang T., Wu L.G., Yu X.Y., Lin J.Z.* // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 478. P. 145.
12. *Ma X., Hu C., Guo R., Fang X., Wu H., Jiang Z.* // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 59. № 1. P. 34.
13. *Otvagina K.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V.* // Membranes. 2019. V. 9. № 3. P. 38.
14. *Patil M.B., Aminabhavi T.M.* // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 62. № 1. P. 128.
15. *Zereshki S., Figoli A., Madaeni S.S., Simone S., Jansen J.C., Esmailinezhad M., Drioli E.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 362. № 1–2. P. 105.
16. *Peivasti M., Madandar A., Mohammadi T.* // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2008. V. 47. № 7. P. 1069.
17. *Lu L., Peng F., Jiang Z., Wang J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 1. P. 167.
18. *Billy M., Da Costa A.R., Lochon P., Clément R., Dresch M., Jonquières A.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 348. № 1–2. P. 389.
19. *Kung G., Jiang L.Y., Wang Y., Chung T.S.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 360. № 1–2. P. 303.
20. *Castro-Muñoz R., Galiano F., Fila V., Drioli E., Figoli A.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 199. P. 27.
21. *Mandal S., Pangarkar V.G.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 201. № 1–2. P. 175.
22. *Chen J., Li J., Lin Y., Chen C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. № 4. P. 2425.
23. *Wu T., Wang N., Li J., Wang L., Zhang W., Zhang G., Ji S.* // J. Membr. Sci. 2015. V. 486. P. 1.
24. *Iravaninia M., Mirfendereski M., Mohammadi T.* // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. № 3. P. 397.
25. *Clarizia G., Algieri C., Drioli E.* // Polymer. 2004. V. 45. № 16. P. 5671.
26. *Авагимова Н.В., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 1. С. 22.
27. *Shen J.N., Chu Y.X., Ruan H.M., Wu L.G., Gao C.J., Van der Bruggen B.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 462. P. 160.
28. *Lu L., Sun H., Peng F., Jiang Z.* // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. № 1–2. P. 245.
29. *Peng F., Lu L., Hu C., Wu H., Jiang Z.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 259. № 1–2. P. 65.
30. *Peng F., Pan F., Sun H., Lu L., Jiang Z.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 300. № 1–2. P. 13.
31. *Wang N., Ji S., Li J., Zhang R., Zhang G.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 455. P. 113.
32. *Castro-Muñoz R., Galiano F., de la Iglesia Ó., Fila V., Téllez C., Coronas J., Figoli A.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 224. P. 265.
33. *Aouinti L., Roizard D., Belbachir M.* // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 147. P. 51.
34. *Nam S.Y., Dorgan J.R.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 306. № 1–2. P. 186.
35. *Yildirim A.E., Hilmioglu N.D., Tulbentci S.* // Desalination. 2008. V. 219. № 1–3. P. 14.
36. *Zhang Y., Wang N., Zhao C., Wang L., Ji S., Li J.R.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 646.
37. *Nam S.Y., Lee Y.M.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 157. № 1. P. 63.
38. *Galiano F., Ghanim A.H., Rashid K.T., Marino T., Simone S., Alsahy Q.F., Figoli A.* // Clean Technol. Environ. Policy. 2019. V. 21. № 1. P. 109.
39. *Kopeć R., Meller M., Kujawski W., Kujawa J.* // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 110. P. 63.
40. *Liu C., Takagi R., Shintani T., Cheng L., Tung K.L., Matsuyama H.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 6. P. 7586.
41. *Lively R.P., Sholl D.S.* // Nat. Mater. 2017. V. 16. № 3. P. 276.
42. *Liang B., He X., Hou J., Li L., Tang Z.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 45. P. 1806090.
43. *Marchetti P., Jimenez Solomon M.F., Szekely G., Livingston A.G.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 21. P. 10735.
44. *Паращук В.В., Волков А.В.* // Серия. Критические технологии. 2008. С. 25.
45. *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 11. С. 1053.
46. *Chau J., Basak P., Sirkar K.K.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 541.
47. *Jang H.Y., Johnson J.R., Ma Y., Mathias R., Bhandari D.A., Lively R.P.* // AIChE J. 2019. V. 65. № 12. P. e16757.
48. *McGuinness E.K., Zhang F., Ma Y., Lively R.P., Losego M.D.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 5509.
49. *Black L.E.* // Patent USA № 5173191. 1992.
50. *Nomura H., Yoshida S., Senō M., Takahashi H., Yamabe T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 9. P. 2609.
51. *Adam W.J., Luke B., Meares P.* // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. № 2. P. 127.
52. *Fang Y., Sourirajan S., Matsuura T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. № 11. P. 1959.
53. *Coker A.K.* Petroleum Refining Design and Applications Handbook. John Wiley & Sons, 2018. P. 654.
54. *Al-Jimaz A.S., Fandary M.S., Alkhalidi K.H.E., Al-Kandary J.A., Fahim M.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 17. P. 5686.
55. *BASF*, 2016. (<http://www.cbi.com/getattachment/f8d91886-4916-43d4-a554-ba8201036c9b/Butadiene-Extraction-Technology.aspx>).
56. *Dobrak-Van Berlo A., Vankelecom I.F.J., Van der Bruggen B.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 374. № 1–2. P. 138.
57. *Bhanushali D., Kloos S., Kurth C., Bhattacharyya D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 189. № 1. P. 1.
58. *Robinson J.P., Tarleton E.S., Millington C.R., Nijmeijer A.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 230. № 1–2. P. 29.
59. *Machado D.R., Hasson D., Semiat R.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 163. № 1. P. 93.
60. *Tsuru T., Miyawaki M., Yoshioka T., Asaeda M.* // AIChE J. 2006. V. 52. № 2. P. 522.

61. *Livingston A.G., Bhole Y.S., Solomon M.F.J* // Patent USA № 10357746. 2019.
62. *Zhu G., Zhang F., Rivera M.P., Hu X., Zhang G., Jones C.W., Lively R.P.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 9. P. 2638.
63. *Fei F., Cseri L., Szekely G., Blanford C.F.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 18. P. 16140.
64. *Darvishmanesh S., Degreè J., Van der Bruggen B.* // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. № 17. P. 3914.
65. *Li J., Wang M., Huang Y., Luo B., Zhang Y., Yuan Q.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 77. P. 40740.
66. *Miyagi A., Nabetani H., Nakajima M.* // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 216.
67. *Alentiev A.Y., Yampolskii Y.P., Shantarovich V.P., Nems-er S.M., Plate N.A.* // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 126. № 1. P. 123.
68. *Buekenhoudt A., Bisignano F., De Luca G., Vandezan-de P., Wouters M., Verhulst K.* // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 439. P. 36.
69. *Cook M., Gaffney P.R., Peeva L.G., Livingston A.G.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 558. P. 52.
70. *Fritsch D., Merten P., Heinrich K., Lazar M., Priske M.* // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 401. P. 222.
71. *Gorgojo P., Karan S., Wong H.C., Jimenez-Solomon M.F., Cabral J.T., Livingston A.G.* // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 30. P. 4729.
72. *Kopecek J.* // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1970. V. 9. № 1. P. 5.